

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GUILHERME TAMAROZZI JUSTINO

**OBTENÇÃO DE HIDROXIAPATITA OBTIDA VIA MICRO-
ONDAS/HIDROTERMAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2016

GUILHERME TAMAROZZI JUSTINO

**OBTENÇÃO DE HIDROXIAPATITA OBTIDA VIA MICRO-
ONDAS/HIDROTERMAL**

Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia de Materiais, do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, como requisito de obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Florian

LONDRINA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

OBTENÇÃO DE HIDROXIAPATITA OBTIDA VIA MICRO-ONDAS/ HIDROTERMAL

Por

GUILHERME TAMAROZZI JUSTINO

Monografia apresentada no dia 07 de novembro de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO**.

Prof. Dr. Márcio Florian

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)
Orientador

Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química)

Prof. Dr. Pollyane Marcia de Souto

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA-LD)

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Com espírito de fim de curso, fim de uma saga que escrevo esses agradecimentos. Fiquei por ora pensando se seria necessário e quando decidi tentei listar mentalmente quem deveria estar aqui, as mesmas páginas usadas na pesquisa da hidroxiapatita estariam lotadas por nome de facilitadores. Família, amigos antigos, amigos novos, professores, professores-amigos nada disso seria possível sem vocês.

É com imenso amor e respeito que agradeço a meus pais por terem permitido que isso fosse possível, me financiando e me tolerando, dando força e motivando para que fosse possível a conclusão deste trabalho. Meus tios e avós que sempre me ajudaram. À Pauline, meu orgulho, que mesmo longe me ajudou dando ótimas dicas e correções.

Minha parceira maravilhosa, de treinos, estudos e que neste exato momento está ao meu lado, Isa. Muito obrigado por ter facilitado e alegrado minha vida até o momento.

Victor, sou muito grato por nossa amizade ter sido a mesma por todo esse tempo mesmo com a distância não permitindo preparamos nossos pratos. Amigos de Londrina, parceiros de Ganga, Irmãos de República (Pereira, Lucão, João B1, João B2, Tonho e Ronaldo), obrigado por tudo, por todo o companheirismo que tivemos.

E por fim gostaria de agradecer a todos os professores que passei pela graduação, principalmente ao meu orientador Márcio Florian que me ajudou muito com a conclusão deste trabalho, à banca examinadora. Também agradeço à UTFPR por ter financiado parte deste projeto através de bolsa de apoio e a Universidade Paulista, campus Pirassununga, por terem realizado análises necessárias para este projeto.

RESUMO

JUSTINO, Guilherme T. Obtenção de Hidroxiapatita Obtida Via Micro-ondas/Hidrotermal. 2016. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Hidroxiapatita (HAP) é um notável material cerâmico, que é constituída de cálcio, fósforo e oxigênio, com importantes aplicações na área médica e ambiental na retirada de metais pesados da água e solo. Apresenta características fundamentais para atuar como biocerâmica que é o seu principal emprego, além da biocompatibilidade possui bioatividade, tendo excelente interação com os tecidos do corpo humano. No quesito ambiental, tem composição que permite adsorção na presença de vários elementos como metais pesados, sendo aplicada para a retirada dos mesmos do meio ambiente. O presente trabalho apresenta rota alternativa de síntese, que é a síntese micro-ondas/hidrotermal. A síntese pode se iniciar por diversos precursores, neste trabalho a fonte de cálcio utilizada foi extraída da casca do ovo de codorna, que é um resíduo industrial. A solução é aquecida e posta em pressão superior à ambiente, o que ocasiona aumento da velocidade de nucleação do pó cerâmico. Além da economia energética gerada devido ao tempo economizado, o sistema produz compostos de elevada pureza e com morfologia controlada. Por meio das análises de espectroscopia no infravermelho e difração de raios X pode-se comprovar a formação da fase de hidroxiapatita, para os menores tempos de síntese são relacionados maiores intensidades de picos relacionados à impurezas. Pela microscopia eletrônica de varredura foi constatada a produção de partículas lamelares para a via ácida e de bastões para via básica, sendo os bastões com tamanho médio, próximo a 4 μm . Foi comprovado que a síntese de hidroxiapatita pode ser realizada por ambas as vias sem a presença de outras fases de fosfatos. É possível notar que as reações ácidas são mais eficientes ao produzirem mais hidroxiapatita com maior pureza.

Palavras-chave: Hidroxiapatita. Síntese. Micro-ondas/Hidrotermal.

ABSTRACT

JUSTINO, Guilherme T. Hydroxyapatite Obtained Via Micro-wave / Hydrothermal. 2016. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Hydroxyapatite (HAP) is a remarkable ceramic material, which consists of calcium, phosphorus and oxygen, with important applications in the medical and environmental field in the removal of heavy metals from soil and water. It presents key characteristics to act as bioceramics which is its main application, in addition to biocompatibility has bioactivity, having great interaction with body tissues. From an environmental aspect, its composition enables adsorption in the presence of various elements such as heavy metals, being applied for removing those from the environment. This paper presents an alternative synthesis route, which is the microwave/hydrothermal synthesis. The synthesis may be initiated by various precursors, in this work the source of calcium used was taken from quail egg shell, which is an industrial residue. The solution is heated and put into pressure greater than atmospheric, causing an increase in nucleation rate of the ceramic powder. In addition to the energy savings produced due to the time saved, the system produces compounds of high purity and controlled morphology. Through spectroscopic analysis in the infrared and X-ray diffraction, it can be proven the formation of hydroxyapatite phase, the lowers intervals of synthesis are related to higher intensities of peaks, which are related to impurities. With the scanning electron microscopy it was verified the production of lamellar particles using acid via and bats for basic via, being the bats with average size close to 4 μm . It has been proven that hydroxyapatite synthesis may be achieved by both routes without the presence of other phosphates phases. It can be noticed that the acidic reactions are more efficient in producing hydroxyapatite with higher purity.

Keywords: Hydroxyapatite. Synthesis. Microwave / Hydrothermal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura hidroxiapatita.	11
Figura 2- Fluxograma do procedimento experimental	18
Figura 3- Forno Micro-ondas/Hidrotermal, em; a) o recipiente hermético é apresentado, juntamente com o manômetro; b) apresenta o recipiente anexado ao forno micro-ondas, com o termopar e o controlador; c) Todo o sistema fechado e pronto para uso.	21
Figura 4- Hidroxiapatita produzida por via ácida em 32min.....	23
Figura 5- Curvas de espectroscopia no infravermelho obtidas para a hidroxiapatita produzido por via ácida.....	25
Figura 6- Curvas de espectroscopia no infravermelho obtidas para a hidroxiapatita produzido por via básica.....	26
Figura 7- Curva de espectroscopia no infravermelho obtida para a hidroxiapatita produzido por via ácida.....	27
Figura 8- Difração de raios X da HAP produzidas por via ácida. Picos não identificados relacionados a fase de hidroxiapatita.	28
Figura 9- Difração de raios X da HAP produzidas por via ácida. Picos não identificados relacionados a fase de hidroxiapatita.	29
Figura 10- Hidroxiapatita produzida com tempo de patamar de 32min; A) via ácida; B) via básica.....	30
Figura 11- Imagens obtidas pelo MEV com aumento de 1000X para as diversas amostras em seus variados tempos obtida por via Ácida; A) 2min; B) 4min; C) 8min; D) 16min e E) 32min.	31
Figura 12- Imagens obtidas pelo MEV com aumento de 1000X para as diversas amostras em seus variados tempos obtida por via Básica; A) 2min; B) 4min; C) 8min; D) 16min e E) 32min.	32

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	OBJETIVOS.....	9
1.2	JUSTIFICATIVA.....	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	HIDROXIAPATITA.....	11
2.2	SÍNTESE HIDROXIAPATITA.....	13
2.3	SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA MICRO-ONDAS/HIDROTERMAL	16
3	METODOLOGIA	18
3.1	REAGENTES.....	19
3.2	OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE CÁLCIO.....	19
3.3	SOLUÇÃO VIA BÁSICA.....	19
3.4	SOLUÇÃO VIA ÁCIDA.....	20
3.5	SISTEMA MICRO-ONDAS/HIDROTERMAL	20
3.6	ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1	RENDIMENTO.....	23
4.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	24
4.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	27
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	30
5	CONCLUSÃO	33
	REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita é conhecida dos pesquisadores há muitos anos, sendo um dos materiais cerâmicos mais pesquisados devido às suas aplicações diversificadas, desde usos na utilização como biomaterial em próteses ósseas e dentárias até no tratamento da água e do solo retirando metais pesados.

Os fosfatos tricálcico são conhecidos pela biocompatibilidade e grande aplicação no meio médico. A hidroxiapatita é uma das variantes dos fosfatos tricálcico mais estáveis e biocompatíveis. Grande destino da hidroxiapatita fica por conta de aplicações biológicas. Ela possui uma composição muito parecida com a do osso, rica em fósforo e cálcio, podendo em algumas situações substituir o mesmo.

Além da biocompatibilidade, a hidroxiapatita possui grande bioatividade, ou seja, ela interage com os tecidos duros em sua vizinhança, aumentando sua aceitação e adesão com o organismo. Uma de suas aplicações biológicas é na odontologia, próteses dentárias podem ser feitas a partir de hidroxiapatita. Um fator negativo comum em cerâmicas utilizadas como biomateriais é a baixa resistência ao choque mecânico, e com a hidroxiapatita isso não é diferente. Uma alternativa que tenta minimizar esse problema é a produção de próteses constituídas por nanopartículas. Além do aumento da resistência mecânica, as nanopartículas promovem uma interação mais eficiente entre prótese e corpo.

Além do uso como biomaterial, a hidroxiapatita é estudada para uso na área ambiental, com a grande industrialização mundial alguns descuidos com agentes contaminantes propiciaram certa poluição da água e do solo. A hidroxiapatita chama muita atenção nesse quesito, pois apresenta características fundamentais na sua utilização para a retirada dos resíduos da água e do solo como metais pesados. Sua baixa solubilidade com a água, alta capacidade de adsorção e estabilidade sob condições de oxidação e redução são atributos de suma importância. Com a redução do tamanho de partículas para escala nanométricas a eficiência da adsorção em princípio é muito maior.

O processamento e os reagentes precursores são as variações existentes para a produção de um pó cerâmico com propriedades compatíveis as desejadas. O desafio na produção de nanopartículas de hidroxiapatita é encontrar uma forma eficiente de produção e é algo que vem sendo pesquisado. O método de síntese de

micro-ondas/hidrotermal foi utilizado para análise da viabilidade da produção de nanopartículas de hidroxiapatita a partir dos precursores óxido de cálcio (CaO), ácido fosfórico (H₃PO₄) e fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄).

1.1 OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo deste projeto é a obtenção de hidroxiapatita nanoparticulada por meio do método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Objetivo específico

- Obtenção de hidroxiapatita livre de outros fosfatos de cálcio;
- Otimização do processo para produzir nanopartículas em um tempo reduzido.

1.2 JUSTIFICATIVA

O presente trabalho procura contribuir com pesquisas relacionadas a síntese de hidroxiapatita, que é uma biocerâmica que possui diversas formas de produção, aqui especificamente produzida pelo método micro-ondas/hidrotermal.

A hidroxiapatita possui um grande apelo devido a sua biocompatibilidade, sendo aplicada basicamente em próteses dentárias, além de ser empregada no auxílio da conservação ambiental, pois possui características capazes de adsorver e retirar metais pesados da água.

A quantidade de metais pesados presentes no meio ambiente é um problema que cada dia mais é evidenciado e noticiado, sendo que no Brasil o desmoronamento da barragem de uma empresa de mineração causou impactos sociais e ambientais de grandeza imensurável, onde o principal problema é a presença de arsênio,

chumbo, cromo, zinco, bário e manganês, entre outros, em níveis muito acima do recomendável pela Organização Mundial da Saúde (OMS), além de outras indústrias como fundições e metalurgia em geral. A exposição a esses metais pesados e sua absorção no organismo resulta em acúmulo dos íons principalmente na estrutura óssea, devido à tendência química da hidroxiapatita (HAP) de troca iônica com os íons metálicos por reações de dissolução, troca iônica, precipitação, entre outras

O método utilizado foi escolhido devido à alta pureza do pó produzido, além de possuir características fundamentais para a produção, através de síntese adequada além de possuir alto rendimento e baixo consumo energético.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 HIDROXIAPATITA

A hidroxiapatita está presente nos ossos e dentes dos vertebrados, cerca de 55% da composição do osso, 96% do esmalte do dente e 70% da dentina são compostos de hidroxiapatita. Se cristaliza no sistema hexagonal, sua estrutura cristalina favorece a sua propriedade mais importante, que é a facilidade de substituição catiônica e aniônica, podendo incorporar metade dos elementos da tabela periódica em sua estrutura. Fundamental para a aplicação na área ambiental, tratando solos e águas contaminadas por metais pesados, já nos organismos vivos, essa facilidade de substituição faz com que a mesma sirva de reserva tanto de cálcio como de fósforo para o organismo (GUASTALDI e APARECIDA, 2010).

A forma estrutura da hidroxiapatita está representada na Figura 1

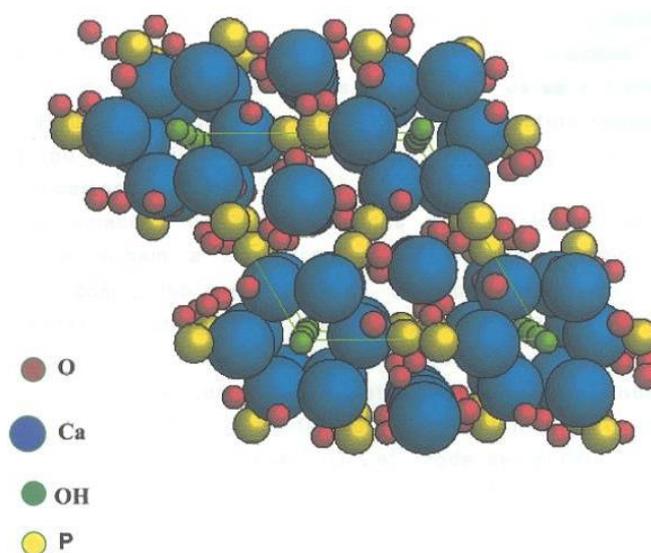


Figura 1- Estrutura da hidroxiapatita
Fonte: MAVROPOULOS 1999.

A Tabela 1 apresenta as características físicas da hidroxiapatita.

Tabela 1- Propriedades físicas da hidroxiapatita.

Propriedade	Unidade	Valor
Densidade	[g/cm ³]	3,1
Resistência à Ruptura	[MPa]	40- 300
Resistência à Compressão	[MPa]	300- 900
Módulo Elástico	[GPa]	80- 120
Dureza	[Knoop]	400- 4500

Fonte: (MORENO, 2015)

A hidroxiapatita possui como uma de suas características biológicas a capacidade de se ligar com tecidos vizinhos após o implante, liberando íons de cálcio no local estimulada pela hidroxiapatita, que é uma das mais importantes. Com partículas nanométricas, a hidroxiapatita apresenta uma melhor absorção pelo corpo, aumentando sua bioatividade, promovendo também uma adesão melhor entre o implante e as células do corpo (MORENO, 2015).

Para que um material seja caracterizado como biomaterial, o mesmo deve apresentar características físicas e biológicas que sejam aceitas pelos tecidos vivos hospedeiros, estimulando uma resposta dos mesmos e possuindo uma função no organismo. Os materiais podem ser constituídos dos mais diversos tipos como metais, polímeros, vidros e cerâmicas (KAWACHI, et al., 2000).

As biocerâmicas que normalmente são utilizadas nesta área possuem fatores que tornam esses materiais excelentes para aplicações biomédicas são suas características como a biocompatibilidade, resistência à corrosão, elevada rigidez, resistência ao desgaste, e baixo atrito. Em aplicações dentárias e ortopédicas o ponto de destaque é a boa aderência do material ao osso, chamada de inserção tecido-implante (SMITH e HASHEMI, 2012).

Mesmo com a grande amplitude de aplicações das cerâmicas nota-se uma grande desvantagem que muitas vezes não permite a plena aplicação das mesmas, sua fragilidade, possuindo baixa resistência ao impacto. O estudo mostra que cerâmicas nanocristalinas amenizam esse ponto negativo, sendo que um esforço muito grande é feito para a produção de cerâmicas com fases nanométricas, como

fosfatos de cálcio e seus derivados, carbonato de cálcio e vidros bioativos. Grande parte do osso humano é composto por nanocristais de hidroxiapatita, valorizando o estudo dos nanomateriais nesta área (SMITH e HASHEMI, 2012).

Outra forma de aplicar a hidroxiapatita é na retirada de metais pesados do ambiente. Os métodos convencionais são precipitação química, osmose reversa, eletrocoagulação, troca iônica e evaporação, porém são pouco eficientes e demasiadamente custosos. O método atual considerado de maior potencial é o de adsorção, pois apresenta alta eficiência de remoção, é de fácil operação e possui poucos resíduos de operação (YAN, *et al.*, 2014).

A hidroxiapatita é o material que mais chama a atenção para este método, pois possui baixa solubilidade com a água, alta capacidade de adsorção e estabilidade sob condições de oxidação e redução. A purificação de água contendo cádmio, cobre, ítrio, európio, antimônio, cobalto e chumbo foram realizadas utilizando nanopartículas de hidroxiapatita (YAN, *et al.*, 2014).

2.2 SÍNTESE HIDROXIAPATITA

Durante a última década, muitas formas diferentes de sintetizar hidroxiapatita foram criados, técnicas que permitem ótimo controle microestrutural. Essas técnicas envolvem muitas vias conhecidas com condições controláveis resultando em inúmeros submétodos (SADAT-SHOJAI, *et al.*, 2013).

Os métodos podem ser divididos em cinco grupos (havendo ainda seus subgrupos), que são: métodos secos, métodos por via úmida, processos de alta temperatura, métodos de síntese com base em fontes biogênicas e procedimentos de combinação. Com essa gama de possibilidades fica a cargo do responsável por definir a síntese mais apropriada levando em consideração a aplicação específica do material desejado (SADAT-SHOJAI, *et al.*, 2013).

É conhecido que características de toxicidade e interação óssea dependem fortemente da microestrutura do material, principalmente de sua morfologia e estequiometria, estrutura cristalográfica e de seu tamanho. Logo, o controle do crescimento do cristal é um importante campo. O Quadro 1 apresentam as formas e os métodos utilizados para a síntese de diversas morfologias de hidroxiapatita. Os

métodos foram representados por códigos que são explicados por: ss: estado sólido; mch: mecânica química; cc: precipitação; hl: hidrólise; sg: sol-gel; hth: hidrotermal; em: emulsão; sch: sonoquímico; ht: alta temperatura; bs: fonte biogênica e cp: processos de concentrações (SADAT-SHOJAI, *et al.*, 2013).

Quadro 1- Forma e método de síntese utilizado para produção de hidroxiapatita.

Forma	Nome	Método de síntese
	Irregular	ss, mcg, cc, hl, sg, hth, em, sgh, ht, bs, cp
	Esfera	mch, cc, sg, hth, em, sch, ht, bs, cp
	Haste	ss, mch, cc, hl, sg, hth, em, sch, ht, bs, cp
	Folha	cc, hth, bs, cp
	Bastões	cc, hl, hth, bs, cp
	Roseta	hth, em, bs, cp
	Lamelar	cc, hl, cp
	Flor	cc, hth, bs
	Microesfera porosa	hth, cp
	Nano Bastões	cp
	Halter	cc

Fonte: Adaptado de SADAT-SHOJAI, *et al.*, 2013

Dentre os métodos por via úmida estão, método convencional de precipitação, hidrólise, sol-gel, emulsão e hidrotermal. O método hidrotermal tem sido

usado basicamente para preparação de hidroxiapatita nanométrica no formato de bastões devido à sua capacidade de induzir crescimento, tem-se observado que as partículas produzidas são relativamente estequiométricas e altamente cristalinas além de possuir pureza, no entanto o método requer alguns equipamentos específicos facilitando a aplicação de outros métodos em seu lugar (SADAT-SHOJAI, *et al.*, 2013).

2.3 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA MICRO-ONDAS/HIDROTERMAL

Uma parte do sucesso de aplicação da hidroxiapatita está em produzir partículas adequadas para as determinadas aplicações. Sua natureza frágil e propriedades mecânicas não favoráveis em ambientes úmidos limitam o seu emprego. Esforços são realizados para que a hidroxiapatita possua uma microestrutura favorável em sua síntese, melhorando suas propriedades (VELJOVIC, *et al.*, 2010).

Diferentes métodos são possíveis para a síntese da hidroxiapatita na tentativa de produzir pós com boas propriedades granulométricas e que formam produtos sintetizados com boas características mecânicas, tais como: reação em estado sólido, precipitação química, sol-gel, ultra-sons, spray-pirólise, decomposição catalítica, decomposição hidrotermal. As propriedades do produto final estão fortemente ligadas as características do pó produzido (VELJOVIC, *et al.*, 2010).

Um método não usual aos já listados e muito eficiente é a micro-ondas/hidrotermal, ideal para a produção de nanopartículas. O sistema hidrotermal se caracteriza pela reação em meio aquoso em temperatura e pressão elevadas, cristalizando materiais cerâmicos através de uma solução. Existe um limite superior próximo à 1000°C, porém é preferível a síntese em temperaturas mais amenas (entre 100 e 350°C). Este método aliado às micro-ondas reduz o tempo da reação devido às elevadas taxas de aquecimento em uma pressão superior à ambiente (SUCHANEK e RIMAN, 2006).

O micro-ondas atua na transferência de energia elétrica em energia térmica por meio de ondas eletromagnéticas (as micro-ondas). Para se produzir as ondas é necessário o uso do magnetron que gera as ondas e são propagadas por uma antena

metálica. O aquecimento ocorre pelo processo de ressonância, as moléculas de água vibram, gerando calor (FRANCO, 2013).

Esse processo possui um aquecimento homogêneo, reduzindo gradientes de temperatura, por isso as partículas são nucleadas de maneira igualitária, resultando em partículas uniformes. Empregando baixas temperaturas no processo e um menor tempo de síntese, proporciona redução nos custos devido à economia energética proporcionada. O crescimento hidrotérmal da partícula facilita a orientação da fase, aumentando seu comportamento morfológico e estruturas finas de uma partícula nanométrica (KASHINATH, NAMRATHA e BYRAPPA, 2015).

Ainda como vantagem a maior cinética de cristalização, melhor qualidade de produção, formação de novos materiais e produtos, empregam ao método hidrotérmal assistido por micro-ondas uma maneira promissora de obter nanopartículas de hidroxiapatita (SOUZA, *et al.*). O processo possui muito menos etapas que os outros métodos, por exemplo, mistura e moagem são etapas eliminadas. Outro grande fator positivo é a elevada pureza do pó, as impurezas são removidas junto ao sobrenadante (SUCHANEK e RIMAN, 2006).

3 METODOLOGIA

As etapas experimentais necessárias para a realização da síntese e análise dos resultados que foram realizadas estão sequenciadas na Figura 2. Cada etapa será detalhada posteriormente.

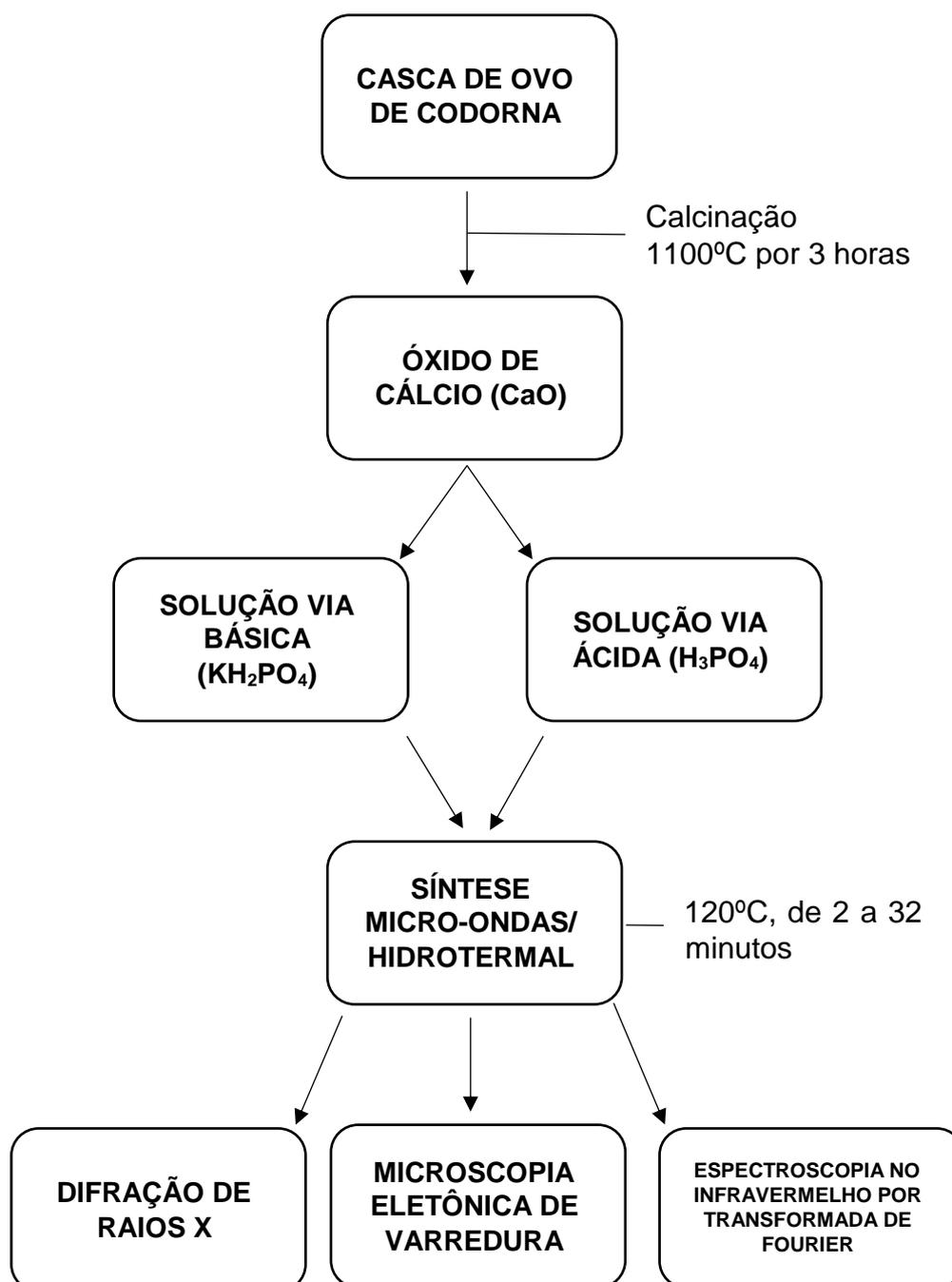


Figura 2- Fluxograma do procedimento experimental
Fonte: Autor

3.1 REAGENTES

A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados e características como pureza e peso molecular.

Tabela 2- Propriedades dos reagentes utilizados.

Nome	Fórmula	Peso Molecular (g)	Fornecedor	Pureza (%)
Fosfato de Potássio Monobásico	KH_2PO_4	136,09	Alphatec	Mínimo 99,0
Ácido (Orto) Fosfórico	H_3PO_4	98,00	Alphatec	85,0
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	35,05	Biotec	Mínimo 28,0
Ácido Cítrico Anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13	Alphatec	Mínimo 99,5

Fonte: Autor

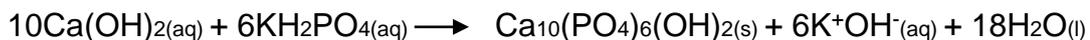
3.2 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE CÁLCIO

As etapas do processo de calcinação foram a limpeza e secagem das cascas de ovo de codorna recebidas de doação da empresa Maranata Alimentos, localizada em Cambé/PR, passando pela calcinação por 3 horas em uma temperatura de 1100°C.

3.3 SOLUÇÃO VIA BÁSICA

Para a síntese por via básica foi feita uma solução contendo água destilada, óxido de cálcio, fosfato de potássio monobásico e hidróxido de amônio para o controle do pH que deve ser próximo de 9.

Para o cálculo da estequiometria da reação é importante que a relação Ca/P seja controlada, e nesta síntese essa razão é de 1,67. A reação que ocorre por via básica:



A partir do cálculo estequiométrico foi calculado o valor para síntese de 10g de óxido de cálcio em 100mL de água e 14,50g de fosfato de potássio monobásico dissolvidos em 100mL de água para se obter o valor teórico de 17,91g de hidroxiapatita.

3.4 SOLUÇÃO VIA ÁCIDA

Para a síntese por via ácida, utilizando ácido fosfórico, ocorre de acordo com a reação:



Por meio dos cálculos estequiométricos foi calculado o valor de 10g de óxido de cálcio em 100mL de água destilada e 13,04mL de ácido fosfórico diluído em 100mL de água destilada para se obter o valor teórico de 17,91g de hidroxiapatita. Para essa solução foi necessário a realização do controle de pH com a utilização de cerca de 10mL de hidróxido de amônio.

3.5 SISTEMA MICRO-ONDAS/HIDROTERMAL

O sistema micro-ondas/hidrotermal é apresentado na Figura 3.

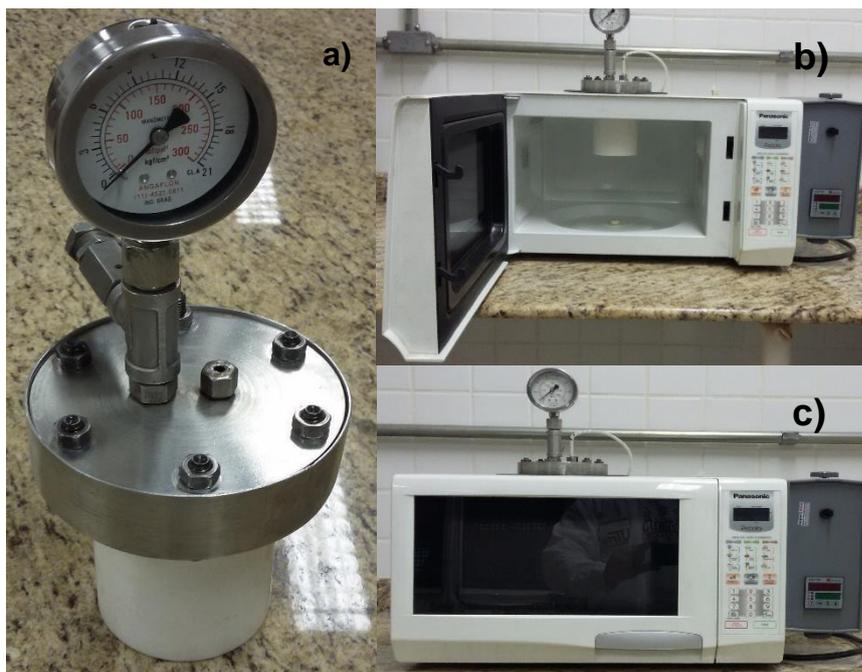


Figura 3- Forno Micro-ondas/Hidrotermal, em; a) o recipiente hermético é apresentado, juntamente com o manômetro; b) apresenta o recipiente anexado ao forno micro-ondas, com o termopar e o controlador; c) Todo o sistema fechado e pronto para uso.

Fonte: Autor

O sistema é constituído por um forno micro-ondas doméstico adaptado com um controlador de temperatura, onde nele é feito todo o controle da síntese por ajuste de tempo, temperatura de patamar e a rampa de aquecimento. Na parte central é colocado um recipiente de teflon hermeticamente fechado por uma tampa metálica (responsável por evitar a fuga das ondas para o ambiente externo pela parte de cima), junto a isso o manômetro e o termopar seguem como componentes de controle das condições internas.

Após o preparo das soluções, as mesmas foram colocadas no recipiente de teflon e o recipiente fechado por parafusos, tendo um medidor de pressão acoplado em sua tampa e suporte para termopar. A pressão interna alcançada teve picos próximos a 2 bar.

Para uma melhor comparação da hidroxiapatita obtida foi variado o tempo da síntese entre 2, 4, 8, 16 e 32 minutos, fixando a temperatura de patamar em 120°C para todas as amostras, em uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Os tempos e temperatura foram baseados em resultados encontrados na literatura (QI, TANG, et

al., 2012) (WANG e FU, 2011) (KATSUKI e FUTURA, 1999) (CIVIDATTI, SANTOS, *et al.*, 2014) (HAN, SONG, *et al.*, 2006).

O pó produzido por cada síntese foi filtrado e o produto retido pelo filtro ficou por aproximadamente 24h na estufa em uma temperatura de 80°C. Após essa etapa o pó foi retirado do filtro, pesado e armazenado em recipientes plásticos.

3.6 ANÁLISE DOS RESULTADOS

A caracterização do material obtido foi realizada através da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção no infravermelho.

A difração de raios X e o MEV foram realizados na Universidade de São Paulo, campus Pirassununga na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos. Para a difração de raios X foi utilizado o difratômetro Rigaku Miniflex 600 à 40kV, 15mA, varredura (2θ) de 10-80° e velocidade de 2°/min. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o modelo TM3000 da HITACHI.

A análise de espectroscopia de absorção no infravermelho foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, no aparelho Spectrum Two do fornecedor PerkinElmer, localizado no laboratório B004.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a síntese e secagem, o pó produzido por cada tempo de síntese passou por pesagem para cálculos de rendimento. Uma fração foi enviada para realização das análises de difração de raios X e MEV e uma segunda parte foi utilizada para a análise da espectroscopia no infravermelho. A Figura 4 mostra uma das amostras do pó após todas as etapas anteriormente descritas.



**Figura 4- Hidroxiapatita produzida por via ácida em 32min.
Fonte: Autor.**

4.1 RENDIMENTO

Para produzir quantidade suficiente de hidroxiapatita, foram realizados dois processos de síntese para cada tempo pré-estipulado e para cada via, sua filtragem e secagem foram realizadas juntas em uma mistura dos dois processos.

Após a finalização de obtenção e retirada de umidade do pó o mesmo foi pesado, a Tabela 3 apresenta os valores obtidos.

Tabela 3- Peso de todas as amostras produzidas.

Amostra	Peso (g)	Amostra	Peso (g)
2min (V. Básica)	15,749	2min (V. Ácida)	17,136
4min (V. Básica)	15,919	4min (V. Ácida)	17,507
8min (V. Básica)	15,629	8min (V. Ácida)	17,145
16min (V. Básica)	16,575	16min (V. Ácida)	16,909
32min (V. Básica)	15,856	32min (V. Ácida)	17,172
MÉDIA	15,945	MÉDIA	17,174

Fonte: Autor

O rendimento encontrado é de 89,0% para a síntese por via básica e 95,9% na via ácida, lembrando que o valor teórico do peso que deveria ser obtido é de 17,91g. Logo a produção da Hidroxiapatita por via ácida possui um rendimento maior mesmo considerando um erro experimental de 5%, sendo mais vantajosa que a via básica por esse aspecto. Esse maior rendimento é explicado pela reação ácido-base direta, como na via básica o sal foi solubilizado, etapa esta que pode não ter apresentado solubilização total, não permitindo reação completa.

4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Genericamente relacionada com o comprimento de onda na radiação infravermelha entre as regiões do visível e micro-ondas. Para essas análises são normalmente utilizados comprimentos entre 4000 e 400 cm^{-1} . Os espectros formados são característicos de cada molécula. Essas características que permitem ao pesquisador obter informações estruturais úteis das moléculas em estudo sabendo as ligações entre os átomos presentes.

Para essa técnica deve se ter preocupação com a umidade do ambiente, que não deve passar de 70%. A espectroscopia no infravermelho atesta as ligações

presentes na amostra, através da sua interação com cada comprimento de onda de radiação no infravermelho.

A Figura 5 mostra as curvas características obtidas para as amostras obtidas pela via ácida.

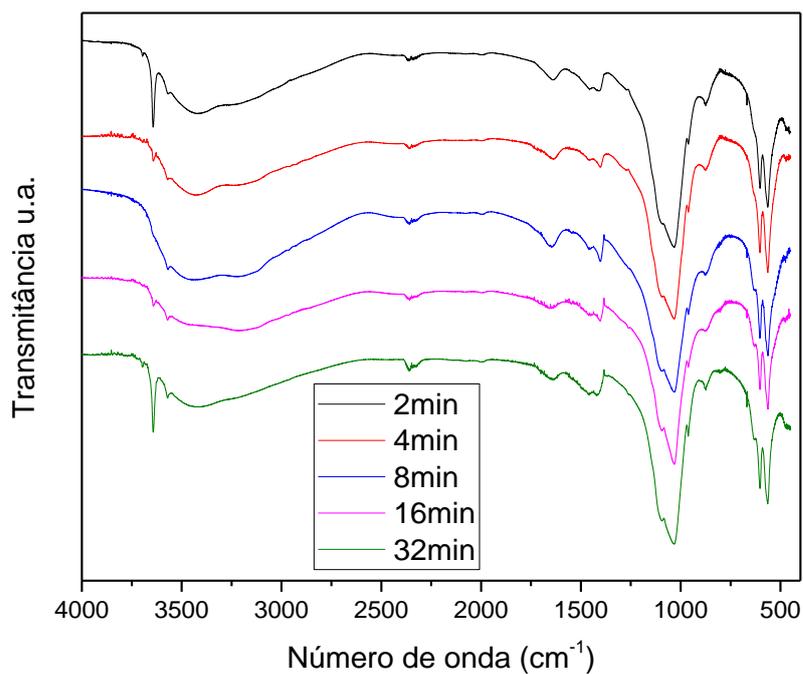


Figura 5- Curvas de espectroscopia no infravermelho obtidas para a hidroxiapatita produzido por via ácida.

As curvas das amostras produzidas por via básica geradas na análise de espectroscopia no infravermelho são apresentadas na Figura 6.

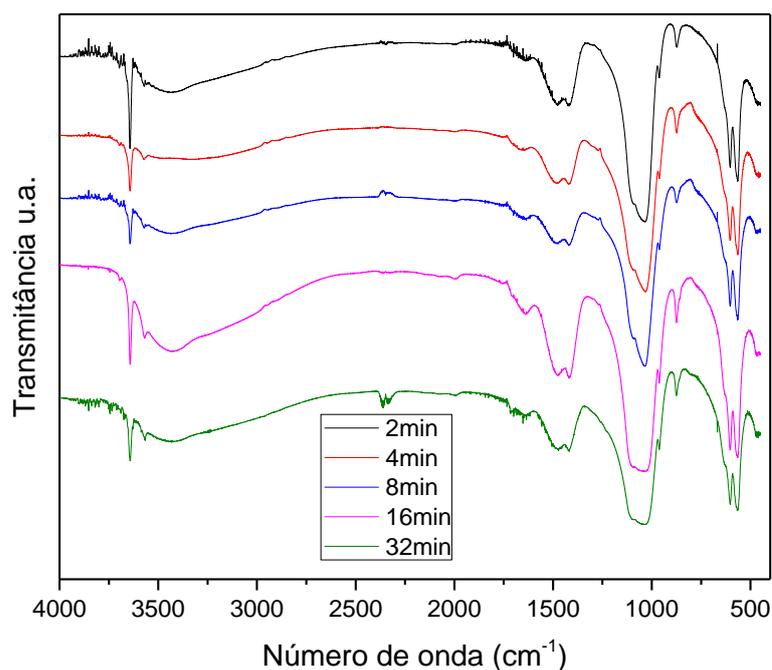


Figura 6- Curvas de espectroscopia no infravermelho obtidas para a hidroxiapatita produzido por via básica.

Como observado nas curvas produzidas é possível notar grande semelhanças entre todas as amostras, possuindo os mesmos picos em diversas comprimentos de onda. De acordo com a literatura os picos presentes na região de 550, 600, 1000, 1100 cm⁻¹ representam grupos fosfatos, já na região de 630, 3600 cm⁻¹ os picos apresentados são característicos das hidroxilas. Para melhor visualização a curva obtida pela análise por via ácida no tempo de 32min está presente na Figura 7 com as devidas demarcações.

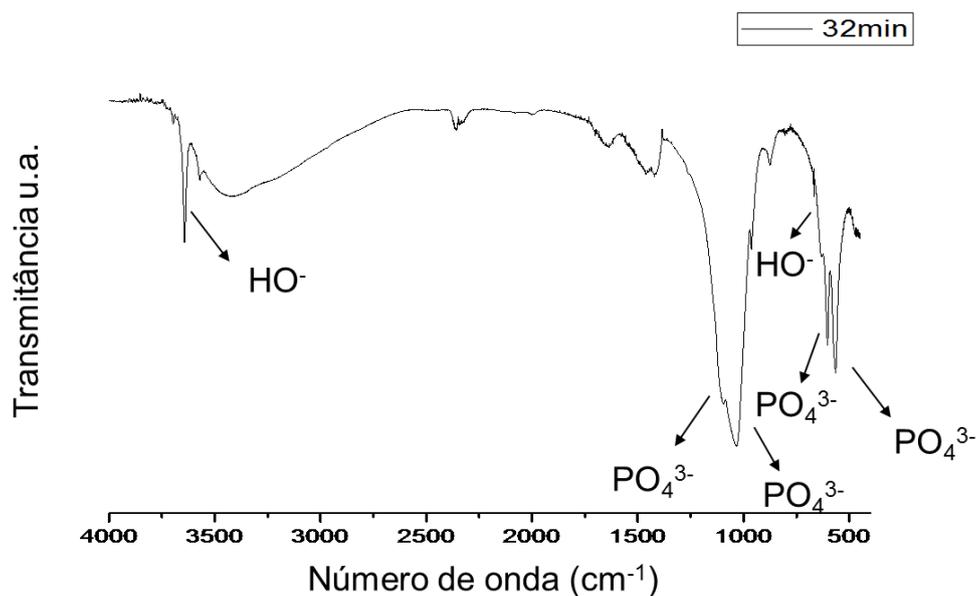


Figura 7- Curva de espectroscopia no infravermelho obtida para a hidroxiapatita produzido por via ácida.

Ainda é possível constatar algumas bandas provenientes de absorção de água na amostra ou na pastilha de KBr, utilizada como suporte para se fazer a análise, presentes nas regiões 1600 e 3400 cm⁻¹. As análises foram realizadas em dois dias que apresentaram umidade de 65% (via ácida) e 27% (via básica).

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é utilizada para determinar fases presentes por meio de picos característicos obtidos pela difração de raios incidentes. Na Figura 8 os dados obtidos pela difração de raios X nas amostras produzidas por via ácida.

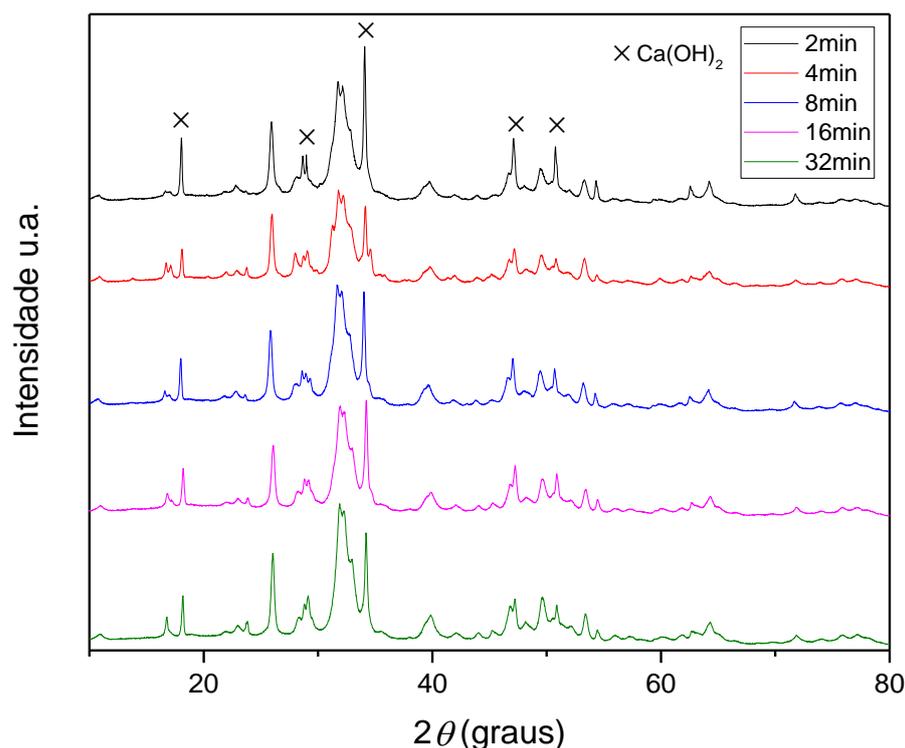


Figura 8- Difração de raios X da HAP produzidas por via ácida. Picos não identificados relacionados à fase da hidroxiapatita.

É possível comprovar a presença de hidroxiapatita pela comparação da difração das amostras com a ficha ICDD nº 72-1243 que é a hidroxiapatita desejada tendo razão Ca/P de 1,67. Nota-se que além da presença de hidroxiapatita ainda é encontrado picos característicos de hidróxido de cálcio, substância produzida devido à hidratação do óxido de cálcio, logo as amostras sintetizadas não são totalmente puras.

A variação do tempo na temperatura de patamar caracteriza fases mais definidas de hidroxiapatita pelos seus picos, já os característicos da impureza perdem intensidade, mostrando diminuição na composição.

A hidroxiapatita produzida por via básica tem seus gráficos obtidos pela difração de raios X apresentadas na Figura 9.

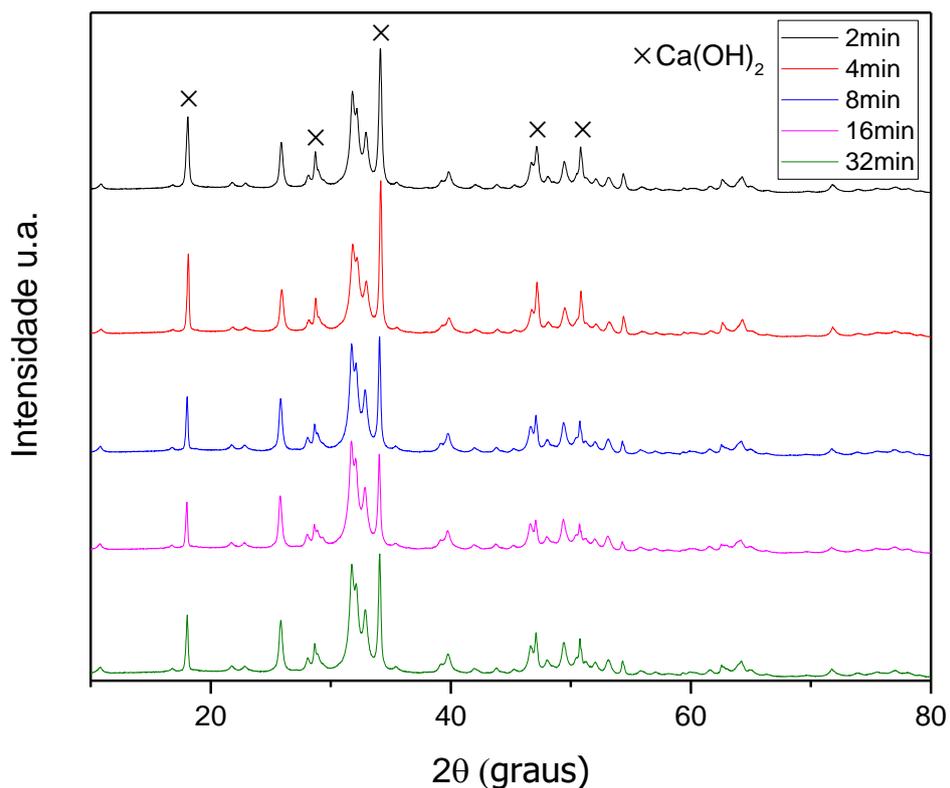


Figura 9- Difração de raios X da HAP produzidas por via ácida. Picos não identificados relacionados a fase de hidróxiapatita.

Assim como na análise anterior, é possível verificar a presença de hidróxido de cálcio provenientes da reação incompleta dos precursores, onde o óxido de cálcio é hidratado, além claro da presença de hidróxiapatita através da comparação da difração das amostras com a mesma ficha ICDD n° 72-1243.

Ambas análises mostraram picos característicos de fases de hidróxiapatita independentemente do tempo de síntese, porém, a presença de hidróxido de cálcio também presente em todas as amostras, a reação incompleta ocorreu provavelmente pelo fato do óxido de cálcio não ter sido solubilizado em água anteriormente, dificultando a síntese, principalmente em tempos menores.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Por meio das imagens obtidas por elétrons retroespalhados foi verificado a morfologia do pó produzido. A Figura 10 apresenta imagens do pó produzido por via ácida e básica sintetizado à 120°C com patamar de 32 minutos.

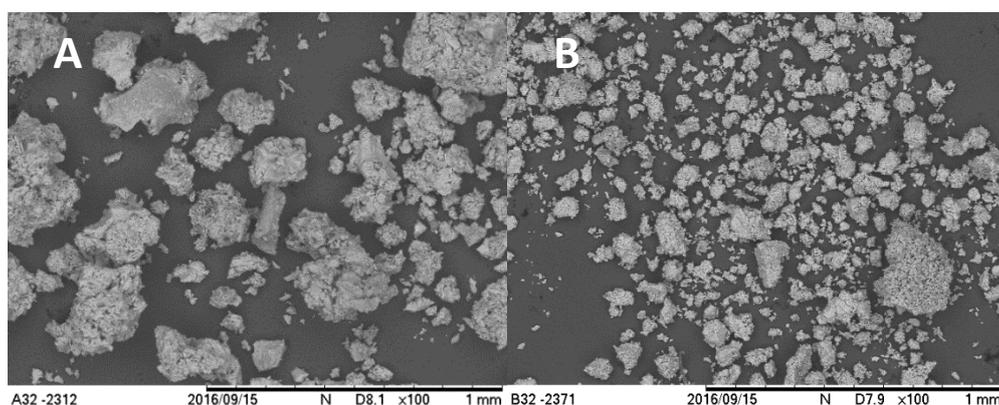


Figura 10- Hidroxiapatita produzida com tempo de patamar de 32min; A) via ácida; B) via básica.

A Figura 10 possui aumento de 100X mostrando a formação de aglomerados, através dela é possível notar que o pó produzido por via ácida possui uma maior aglomeração que o da via básica. Para melhor análise da morfologia do pó imagens com magnificação maior foram reproduzidas.

Os pós produzidos por via ácida em todos os tempos pré-determinados são apresentados na Figura 11.

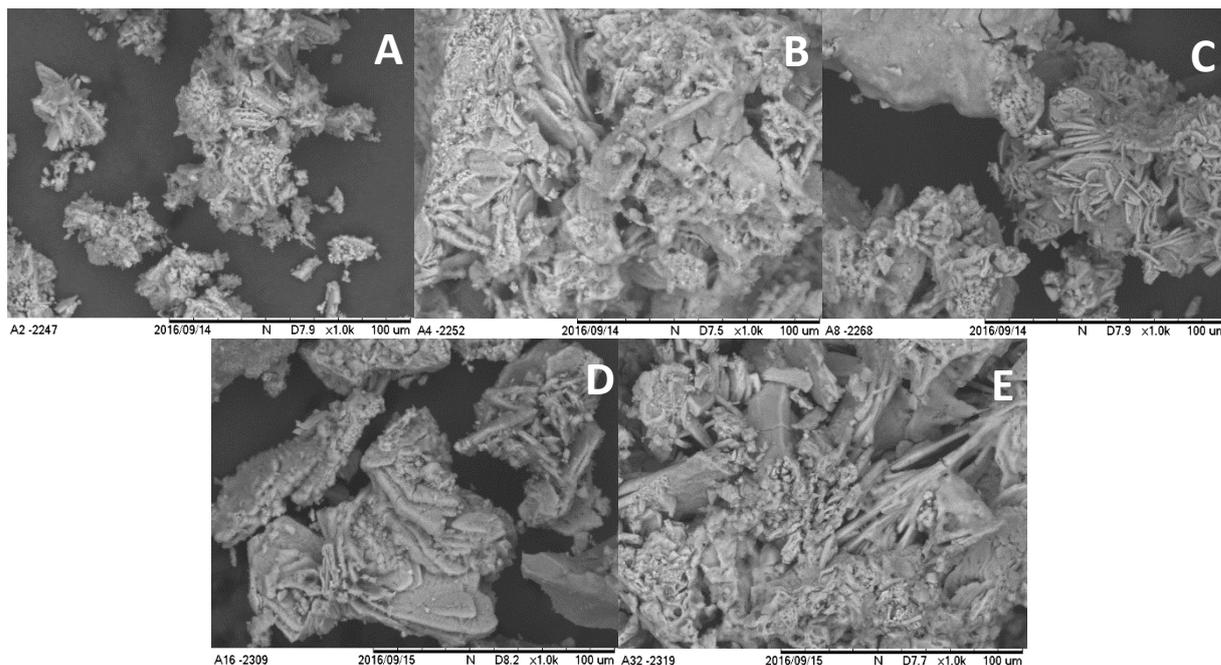


Figura 11- Imagens obtidas pelo MEV com aumento de 1000X para as diversas amostras em seus variados tempos obtida por via àcida; A) 2min; B) 4min; C) 8min; D) 16min e E) 32min.

É possível verificar uma tendência na formação de lamelas, presentes em todas as amostras. Na amostra de 8 minutos, a região observada possui lamelas bem definidas, mas em 2 e 32 minutos possuem menor definição, possivelmente no primeiro caso (2 minutos) as lamelas não tiveram tempo de serem formadas e no segundo (32 minutos) o tempo foi excedido e geometrias que necessitam de mais energia formaram grandes blocos. Além das lamelas, formas não muito bem definidas com tamanhos menores são caracterizados no aglomerado maior, são pós possivelmente no formato de bastões ou com morfologia irregular. Nesta síntese ocorreu reação ácido/base direta, provavelmente mais energética gerando portanto maiores partículas.

Os pós produzidos por via básica em todos os tempos pré-determinados são apresentados na Figura 12.

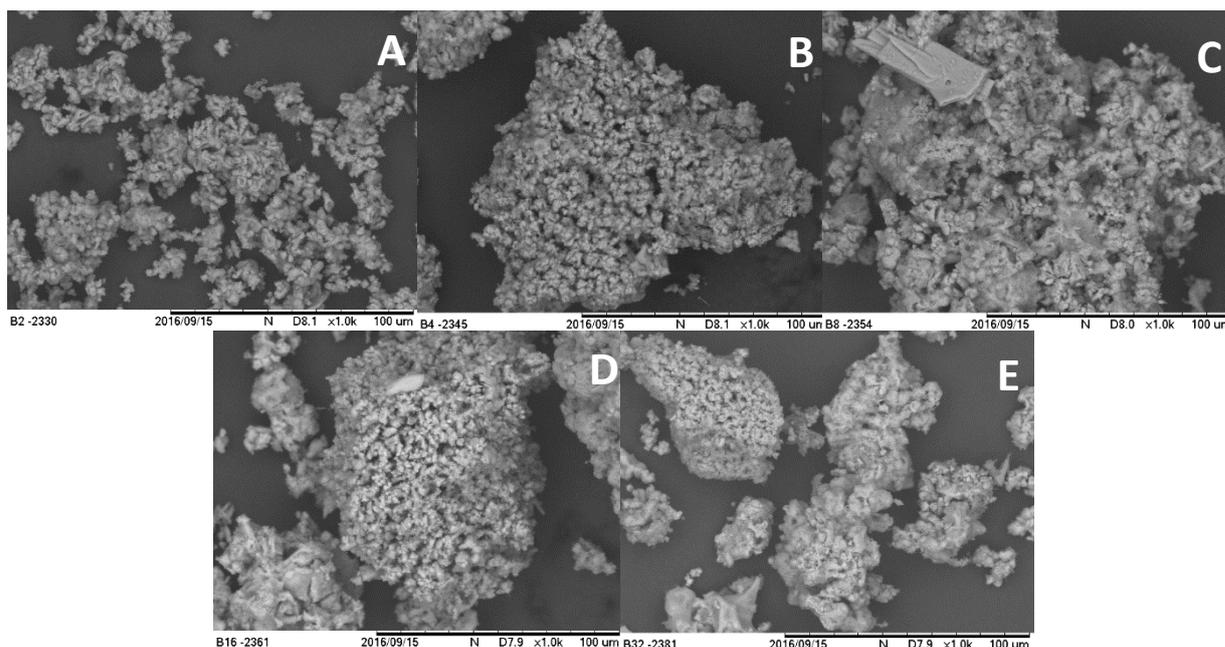


Figura 12- Imagens obtidas pelo MEV com aumento de 1000X para as diversas amostras em seus variados tempos obtida por via básica; A) 2min; B) 4min; C) 8min; D) 16min e E) 32min.

Os pós produzidos por via básica apresentaram maior homogeneidade em sua granulometria, e também possuem partículas menores que as apresentadas por via ácida. Em alguns casos como as amostras B, C e D a região observada possui maior agregação que nos outros pós. Através da escala e interpolação do tamanho do pó o valor do tamanho de partícula de $4\mu\text{m}$ utilizando a amostra como referência a amostra de 32 minutos. A morfologia geral das amostras apresenta características de pequenas esferas, não tendo maior definição e possibilidade de constatar a presença da morfologia desejada, que é a de bastão, diferentemente da predominância lamelar na produção por via ácida.

Não é observado grandes variações do tamanho das partículas nos diferentes tempos de síntese, mostrando certo padrão na produção, além de caracterizar para este requisito que em menores tempos é produzido pós nos parâmetros que em tempos maiores, ou seja, a produção e tempos menores é mais vantajosa, uma vez que há economia energética e de tempo.

O pó produzido por via básica cumpre com maior satisfação ao produzir partículas de granulometria homogênea e de menor tamanho. A reação desta síntese é entre uma base e um sal, sendo menos energética que a reação por via ácida, proporcionando partículas menores.

5 CONCLUSÃO

Agregando todas as análises e procedimentos, é conclusa a ideia de que todas as amostras apresentaram hidroxiapatita, claro que em circunstâncias diferentes, contando com grau de pureza, morfologia e rendimento.

Dentre a análise de rendimento ficou bem claro que a produção por via ácida possui grande vantagem apresentando um total de 95,9%, mesmo considerando que eventuais desperdícios ocorreram a superioridade de produção é muito maior.

Dentre a análise de espectroscopia no infravermelho a resposta produzida por todas as amostras foram muito semelhantes, constatando ligações essenciais presentes no pó em questão. Teve-se, no entanto, algumas impurezas presentes nas amostras obtidas através da via básica, portanto, para esse quesito a via ácida é mais indicada.

As análises de difração de raios X mostraram que em todas as amostras é comprovada a formação de hidroxiapatita, porém em todos os casos foi encontrado hidróxido de cálcio, proveniente de reação incompleta dos precursores.

Através da MEV nenhuma das amostras apresentou tamanhos em escala nanométrica, não satisfazendo um dos objetivos deste trabalho. As amostras produzidas por via básica demonstraram morfologia mais próxima da desejada, além de possuir grânulos menores possui homogeneidade em sua distribuição. As análises podem ter se apresentado de maneira não muito conclusiva, uma vez que as imagens captadas com maior magnificação não possuíam resolução necessária para a tomada de conclusões.

Ponderando todas essas características pode-se concluir que a forma mais eficiente de se produzir hidroxiapatita pelo método micro-ondas/hidrotermal é o por via ácida uma vez que sua eficiência é maior. Como o experimento apresentou certo grau de impurezas e morfologias diferentes do objetivo do estudo, estudos futuros devem ser feitos para que a determinação de precursores ou detalhes de processos possam ser analisados e o pó desejado possa ser produzido.

Como sugestões para trabalhos futuros estão os estudos relacionados a obtenção de hidroxiapatita pelo método micro-ondas/hidrotermal sem impurezas, além de averiguação de produção de nanopartículas através da mudança nas condições de tempo, temperatura e solubilização prévia dos precursores.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, D. K. D. A. et al. **Aparato assistido por micro-ondas para síntese hidrotérmica de óxidos nanoestruturados**. PI0815393-0 A2, 8 Abril 2008.

BET, M. R.; GOISSIS, G.; PLEPIS, A. M. D. G. Compósitos Colágeno Aniônico: Fosfato de Cálcio. Preparação e Caracterização. **Química Nova**, 20 maio 1997. 475-477.

CIVIDATTI, L. N. et al. Estudo da Influência do Tempo de Síntese na Obtenção de Hidroxiapatita por Hidrotermal/micro-ondas. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, Janeiro-Março 2014.

FRANCO, D. S. ufjf. **Física e Cidadania**, 2013. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/fisicaecidadania/conteudo/eletromagnetismo/se-quiser-saber-mais-sobre-o-forno-microondas-e-seu-funcionamento/>>. Acesso em: 17 Novembro 2016.

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de Cálcio de Interesse Biológico: Importância como Biomateriais, Propriedades e Métodos de Obtenção de Recobrimentos. **Química Nova**, 5 Maio 2010. 7.

HAN, J.-K. et al. Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, 2006. 235-239.

KASHINATH, L.; NAMRATHA, N.; BYRAPPA, K. Microwave assisted facile hydrothermal synthesis and characterization of zinc oxide flower grown on graphene oxide sheets for enhanced photodegradation of dyes. **Applied Surface Science**, 16 Setembro 2015. 1849-1856.

KATSUKI, H.; FUTURA, S. Microwave- versus Conventional-Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Crystals from Gypsum. **Journal of the American Ceramic Society**, 1999.

KAWACHI, E. Y. et al. Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, Campinas, 10 Fevereiro 2000. 5.

MORENO, G. G. **Síntese da Hidroxiapatita utilizando casca de ovo de codorna como fonte alternativa de cálcio**. Londrina. 2015.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. D. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006.

QI, C. et al. Microwave-assisted hydrothermal rapid synthesis of hydroxyapatite nanowires using adenosine 5'-triphosphate disodium salt as phosphorus source. **Materials Letters**, 7 Julho 2012. 71- 73.

SADAT-SHOJAI, M. et al. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures- Review. **Acta Biomaterialia**, p. 7591-7621, 2013.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos da Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5ª. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 712 p.

SOUZA, A. E. et al. **Obtenção de Nanopartículas Cristalinas de Titanato De Bário Usando Método Hidrotermal Assistido por Microondas**. Presidente Prudente.

SUCHANEK, W. L.; RIMAN, R. E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Trans Tech Publications**, 2006. 184- 193.

VELJOVIC, D. et al. Microwave sintering improves the mechanical properties of biphasic calcium phosphates from hydroxyapatite microspheres produced from hydrothermal processing. **J Mater Sci**, 2 Março 2010. 3175-3183.

WANG, Y.-Z.; FU, Y. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of hydroxyapatite nanocrystallites. **Materials Letters**, 3 Agosto 2011. 3388- 3390.

YAN, Y. et al. Conversion of waste FGD gypsum into hydroxyapatite for removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2014. 68-76.